

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR04/003354

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0315173
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 01 April 2005 (01.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 MARS 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*02

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010301

REMISE DES PIÈCES **22 DEC 2003**
DATE **75 INPI PARIS 34 SP**
LIEU **0315173**
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE
PAR L'INPI **22 DEC. 2003**

Vos références pour ce dossier

(facultatif) R 03169

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

RHODIA SERVICES
Marc DELENNE
Direction de la Propriété Industrielle
40, rue de la Haie Coq
93306 AUBERVILLIERS CEDEX

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de
brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

HYDROTALCITE INTERCALEE SILICE ET UTILISATION COMME CHARGE DANS DES COMPOSITIONS DE POLYMERES.

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

☐ Personne morale

☐ Personne physique

Nom
ou dénomination sociale

RHODIA CHIMIE

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

16 4 2 0 1 4 5 2 6

Code APE-NAF

Domicile
ou
siège

Rue

26, quai Alphonse le Gallo

Code postal et ville

19 2 5 1 2 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX

Pays

FRANCE

Nationalité

FRANCAISE

N° de téléphone (facultatif)

01 53 38 40 00

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

☐ S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES **09 DEC 2003** Réservé à l'INPI
 DATE **75 INPI PARIS 34 SP**
 LIEU **0315173**
 N° D'ENREGISTREMENT
 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 @ W / 010801

Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 03169
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		DELENNE
Prénom		Marc
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11065
Adresse	Rue	40, rue de la Haie Coq
	Code postal et ville	19 33 30 16 AUBERVILLIERS CEDEX
	Pays	
N° de téléphone (facultatif)		01 53 56 54 08
N° de télécopie (facultatif)		01 53 56 54 10
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		
Uniquement pour les personnes physiques		
<input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)		
<input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="text"/>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) DELENNE Marc Direction de la Propriété Industrielle 19/12/03		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI

HYDROTALCITE INTERCALEE SILICE ET UTILISATION COMME CHARGE
DANS DES COMPOSITIONS DE POLYMERES

5 La présente invention est relative à de l'hydrotalcite intercalée à l'aide de silice et à son utilisation comme charge dans des compositions de polymères

Elle est également relative aux compositions de polymères ainsi obtenues.

Enfin, elle concerne en outre les articles finis à base de ces compositions.

10 Il est connu d'employer des charges blanches renforçantes dans les polymères, en particulier les élastomères, comme par exemple de la silice précipitée. Mais les résultats ne sont pas toujours ceux espérés.

L'hydrotalcite carbonatée ne peut être efficacement utilisée comme charge pour polymères car elle conduit à des performances insuffisantes en renfort.

15 L'utilisation d'hydrotalcite calcinée et décarbonatée dans les compositions de polymères peut permettre d'atteindre un compromis satisfaisant de performances ; cependant, sa dispersibilité dans la matrice polymère n'est pas satisfaisante, notamment pour des applications nécessitant un usage dans des conditions de sollicitation sévères.

20 Le but de l'invention est de proposer une nouvelle charge pour les compositions de polymères, leur procurant un compromis de propriétés mécaniques très satisfaisant, à savoir de préférence de bonnes propriétés rhéologiques, une très bonne aptitude à la vulcanisation, des propriétés dynamiques particulièrement intéressantes, un bon renforcement en terme de module, tout en présentant une très bonne dispersion dans ces compositions de
25 polymères.

Dans ce but, la présente invention fournit une nouvelle hydrotalcite, utilisable notamment comme charge, en particulier comme charge renforçante, dans une composition de polymère(s).

30 La présente invention a ainsi pour objet une hydrotalcite intercalée par de la silice, notamment de la silice précipitée.

Même si l'hydrotalcite selon l'invention (c'est-à-dire l'hydrotalcite intercalée silice) peut contenir au moins un cation monovalent, comme par exemple Li, et au moins un cation trivalent, elle contient habituellement plutôt au moins un cation

divalent et au moins un cation trivalent ; le rapport molaire cation divalent / cation trivalent est alors le plus souvent compris entre 1 et 8, de préférence entre 2 et 6.

Le cation divalent peut être notamment Mg, Ni, Zn, Co.

Le cation trivalent peut être par exemple Al, Ga, Fe, Cr.

5 De manière avantageuse, le cation divalent est Mg et le cation trivalent est Al (hydrotalcite de magnésium et d'aluminium) ; le rapport molaire Mg/Al est alors généralement compris entre 1,5 et 5, de préférence entre 2 et 4, notamment entre 2 et 3.

10 L'hydrotalcite selon l'invention peut être préparée par le procédé décrit ci-après, ce procédé constituant un autre objet de l'invention.

De préférence, l'hydrotalcite selon l'invention est obtenue en ajoutant, de manière simultanée, à un pied de cuve formé d'eau, une solution contenant des sels (notamment acides) des deux types de cations susmentionnés, en général Mg et Al (ou deux solutions contenant chacune un sel (notamment acide) d'un des
15 deux cations), une solution de silicate, et une solution d'agent basique (celle-ci servant en particulier à réguler le pH, notamment à une valeur comprise entre 8 et 11, par exemple à environ 9).

On emploie préférentiellement une solution contenant à la fois des sels des deux types de cations, en général des chlorures, notamment dans le cas de Mg et
20 Al.

La solution de silicate utilisée peut être une solution de silicate de métal alcalin, notamment une solution de silicate de potassium ou, de préférence, une solution de silicate de sodium. Dans ce dernier cas, le silicate de sodium présente, en général, un rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ compris entre 2,5 et 4,5, en
25 particulier entre 3,0 et 4,0, par exemple entre 3,3 et 3,8.

La solution d'agent basique employée peut être une solution d'ammoniaque ou, de préférence, une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude).

La durée de l'addition simultanée peut varier entre 30 et 90 minutes, par exemple entre 45 et 60 minutes ; la température du milieu réactionnel peut être
30 maintenue entre 20 et 95 °C ; en particulier, la température lors de l'addition simultanée peut être maintenue entre 20 et 40 °C, notamment entre 25 et 35 °C, par exemple à 30 °C environ.

A l'issue de cette addition simultanée, le produit (précipité) obtenu peut ensuite être chauffé, notamment afin d'être cristallisé ; la température du milieu réactionnel peut ainsi être amenée et maintenue entre 80 et 95 °C, notamment entre 85 et 95 °C, par exemple à environ 90 °C, en particulier pendant 1 à 3 heures, par exemple pendant 2 heures.

L'hydrotalcite obtenue peut ensuite être lavée, en particulier à l'eau, notamment pour éliminer les sels de métal alcalin qui se seraient formés.

Les objets élémentaires de l'hydrotalcite selon l'invention se présentent habituellement sous forme de plaquettes, en général sensiblement hexagonales. La plus grande dimension de ces plaquettes peut être comprise entre 15 et 80 nm, notamment entre 20 et 70 nm, en particulier entre 30 et 50 nm ; leur épaisseur peut être comprise entre 1 et 10 nm, notamment entre 2 et 8 nm, en particulier entre 3 et 7 nm.

Entre les feuillets de l'hydrotalcite selon l'invention est intercalée de la silice. Selon une variante de l'invention, l'hydrotalcite peut contenir de la silice essentiellement, en particulier uniquement (absence de silice hors grain), intercalée entre ses feuillets : c'est notamment le cas lorsque la quantité de silicate employée lors de la préparation n'est pas en excès, en particulier de manière à obtenir dans l'hydrotalcite un rapport molaire Si / cation trivalent, en général Si/Al, de 1.

Selon une autre variante de l'invention, l'hydrotalcite peut contenir, en plus de la silice intercalée entre ses feuillets, de la silice à sa surface (présence de silice hors grain) : c'est notamment le cas lorsque la quantité de silicate employée lors de la préparation est en excès, en particulier de manière à obtenir dans l'hydrotalcite un rapport molaire Si / cation trivalent, en général Si/Al, supérieur à 1, par exemple supérieur à 2 ; de la silice précipite alors à côté de l'hydrotalcite intercalée silice. Cette silice hors grain peut contribuer aussi au renfort des polymères lors de l'utilisation de l'hydrotalcite selon l'invention comme charge dans ces derniers.

L'hydrotalcite selon l'invention possède de préférence une surface spécifique BET comprise entre 100 et 300 m²/g, en général entre 120 et 220 m²/g, en particulier entre 130 et 200 m²/g ; elle est par exemple comprise entre 150 et 180 m²/g. La surface BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER -

EMMET - TELLER décrite dans "The Journal of the American Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme NF T 45007 (novembre 1987).

Elle possède généralement une surface spécifique CTAB comprise entre
5 100 et 300 m²/g, en particulier entre 120 et 210 m²/g, notamment entre 130 et 190 m²/g ; elle peut être comprise entre 150 et 180 m²/g. La surface CTAB est la surface externe déterminée selon la norme NF T 45007 (novembre 1987 - 5.12).

L'hydrotalcite selon l'invention ou préparée selon le procédé de l'invention trouve une application particulièrement intéressante comme charge, notamment
10 comme charge renforçante, de polymères, naturels ou synthétiques.

Les compositions de polymère(s) dans lesquelles est utilisée, à titre de charge, notamment de charge renforçante, au moins une hydrotalcite selon l'invention ou préparée selon le procédé de l'invention, et qui constituent un autre objet de l'invention, sont en général à base d'un ou plusieurs polymères ou
15 copolymères, en particulier d'un ou plusieurs élastomères, notamment les élastomères thermoplastiques, présentant, de préférence, au moins une température de transition vitreuse comprise entre -150 et +300 °C, par exemple entre -150 et +20 °C.

A titre de polymères possibles, on peut citer les polymères diéniques, en
20 particulier les élastomères diéniques.

Par exemple, on peut citer, les polymères ou copolymères dérivant de monomères aliphatiques ou aromatiques, comprenant au moins une insaturation (tels que, notamment, l'éthylène, le propylène, le butadiène, l'isoprène, le styrène), le polyacrylate de butyle, ou leurs mélanges ; on peut également citer
25 les élastomères silicones, les élastomères fonctionnalisés (par exemple par des fonctions susceptibles de réagir avec la surface de l'hydrotalcite) et les polymères halogénés. On peut mentionner les polyamides.

Le polymère (copolymère) peut être un polymère (copolymère) en masse, un latex de polymère (copolymère) ou bien une solution de polymère
30 (copolymère) dans l'eau ou dans tout autre liquide dispersant approprié.

A titre d'élastomères diéniques, on peut mentionner par exemple les polybutadiènes (BR), les polyisoprènes (IR), les copolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène, ou leurs mélanges, et en particulier les copolymères de

styrène-butadiène (SBR, notamment ESBR (émulsion) ou SSBR (solution)), les copolymères d'isoprène-butadiène (BIR), les copolymères d'isoprène-styrène (SIR), les copolymères d'isoprène-butadiène-styrène (SBIR), les terpolymères éthylène-propylène-diène (EPDM).

5 On peut également citer le caoutchouc naturel (NR).

Les compositions de polymère(s) peuvent être vulcanisées au soufre (on obtient alors des vulcanisats) ou réticulées notamment aux peroxydes.

Un autre composé tel que de la silice précipitée, notamment très dispersible, peut éventuellement être employé également à titre de charge ; si la quantité en
10 poids de silice précipitée employée peut alors être minoritaire par rapport à celle de l'hydrotalcite, elle peut également être égale à ou majoritaire par rapport à celle mise en œuvre pour l'hydrotalcite ; l'hydrotalcite et la silice peuvent alors être introduites dans le(s) polymère(s) sous forme d'un mélange ou séparément. Cependant, le plus souvent, la charge utilisée est formée en totalité d'hydrotalcite.
15 selon l'invention ou préparée selon le procédé de l'invention.

En général, les compositions de polymère(s) comprennent en outre au moins un agent de couplage (hydrotalcite/polymère) et/ou au moins un agent de recouvrement ; elles peuvent également comprendre, entre autres, un agent anti-oxydant.

20 On peut notamment utiliser comme agents de couplage, à titre d'exemples non limitatifs, des silanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" ; on peut citer plus particulièrement les polysulfures (notamment disulfures, trisulfures ou tétrasulfures) de bis-(alkoxyl(C₁-C₄)-alkyl(C₁-C₄))silyl-alkyl(C₁-C₄)), comme par exemple les polysulfures de bis(3-(triméthoxysilyl)propyl) ou les polysulfures de
25 bis(3-(triéthoxysilyl)propyl). On peut également citer le tétrasulfure de monoéthoxydiméthylsilylpropyle.

L'agent de couplage peut être préalablement greffé sur le polymère.

Il peut être également employé à l'état libre (c'est-à-dire non préalablement greffé) ou greffé à la surface de l'hydrotalcite. Il en est de même de l'éventuel
30 agent de recouvrement.

L'invention peut permettre notamment de diminuer la quantité d'agent de couplage à employer dans les compositions de polymère(s), tout en ne pénalisant pas leurs propriétés à l'état vulcanisé.

A l'agent de couplage peut éventuellement être associé un "activateur de couplage" approprié, c'est-à-dire un composé qui, mélangé avec cet agent de couplage, augmente l'efficacité de ce dernier.

5 La proportion en poids d'hydrotalcite selon l'invention ou préparée selon le procédé de l'invention dans la composition de polymère(s) peut varier dans une gamme assez large. Elle représente habituellement 4 à 80 %, notamment 20 à 80 %, par exemple 30 à 70 %, de la quantité du (des) polymère(s).

10 L'hydrotalcite selon l'invention ou préparée selon le procédé de l'invention procure à la composition de polymère(s) dans laquelle elle est mise en œuvre un compromis de propriétés mécaniques très satisfaisant, à savoir de préférence de bonnes propriétés rhéologiques, une très bonne aptitude à la vulcanisation, des propriétés dynamiques particulièrement intéressantes, un bon renforcement en terme de module, tout en présentant une très bonne dispersion dans cette composition de polymère(s).

15 Ainsi, tout en présentant avantageusement, dans la composition de polymère(s), une dispersion similaire à celle de silices précipitées très dispersibles, l'hydrotalcite selon l'invention ou préparée selon le procédé de l'invention procure à cette composition de préférence :

20 - de bonnes propriétés rhéologiques et une excellente aptitude à la vulcanisation, au moins comparables à celles de silices précipitées très dispersibles,

- des propriétés dynamiques particulièrement intéressantes, notamment un effet Payne d'amplitude relativement faible, d'où une résistance au roulement plutôt faible pour les pneumatiques à base de cette composition, et/ou un
25 maximum de tangente δ plutôt faible, d'où une faible dissipation de l'énergie mécanique,

- un bon renforcement en terme de module.

30 Elle conduit généralement aussi à l'obtention d'une composition de polymère(s) possédant une résistance élevée au vieillissement thermique et au vieillissement UV (rayonnements ultraviolets).

Il est à noter que la silice intercalée entre les feuillettes de l'hydrotalcite ne présente ni l'inconvénient de constituer une interface charge/polymère(s) pouvant

gêner l'emploi d'un agent de couplage notamment dans des conditions sévères de contrainte, ni l'inconvénient de se transformer en poison.

La présente invention est également relative aux articles finis à base des compositions de polymère(s) décrites précédemment (notamment à base des vulcanisats mentionnés ci-dessus).

On peut ainsi mentionner les enveloppes de pneumatique, en particulier les flancs et la bande de roulement pneumatique. L'hydrotalcite est utilisable dans la gomme interne de pneumatique ; elle peut notamment en améliorer l'imperméabilité (notamment à l'air), ce qui peut permettre d'éviter d'utiliser un élastomère halogénobutyl (chlorobutyl, bromobutyl par exemple) et/ou d'employer, de préférence majoritairement, plutôt du caoutchouc naturel.

On peut également citer, à titre d'articles finis, les revêtements de sols, les semelles de chaussures, les pièces de chenilles de véhicules, les galets de téléphériques, les joints d'appareils électroménagers, les joints de conduites de liquides ou de gaz, les joints de système de freinage, les gaines, les câbles, les courroies de transmissions, les barrières aux gaz, les matériaux ignifugeants.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLE 1 Hydrotalcite intercalée silice, sans silice hors grain (H1)

1) Préparation

Une solution contenant les cations Mg et Al est obtenue en dissolvant dans l'eau du $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et du $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La concentration en Mg est de 0,5 mol/l et le rapport molaire Mg/Al est de 3.

Dans un pied de cuve contenant 500 ml d'eau, on introduit, de manière simultanée, en 54 minutes, 500 ml de la solution contenant les cations Mg et Al préparée ci-dessus, un volume V d'une solution de silicate de sodium de rapport pondéral $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3,55, contenant 5,55 % de Na_2O et ayant une densité de 1,227 (mesurée à 20 °C), ce volume V correspondant à un rapport molaire Si/Al du produit final égal à 1, le pH du milieu réactionnel étant régulé à une valeur de 9 par ajout simultané d'une solution d'hydroxyde de sodium à 4 mol/kg. La

température du milieu réactionnel est maintenue à 30 °C pendant toute cette addition simultanée, puis est portée et maintenue, pendant 2 heures, à 90 °C.

Le produit obtenu est ensuite lavé à l'eau, pour éliminer le chlorure de sodium.

5

2) Caractérisation

L'analyse chimique du produit final permet de déterminer sa composition ; il présente ainsi les rapports molaires suivants : $Mg/Al = 2,8$ et $Si/Al = 1,0$.

10 Son diagramme obtenu par DRX (Diffraction des Rayons X) correspond à celui d'une hydrotalcite, avec un premier pic (0,0,n) atténué et un pic d'intercalation aux petits angles à environ 4 nm.

Par MET (Microscopie Electronique à Transmission), on observe de fines plaquettes d'hydrotalcite d'environ 30 à 50 nm dans le plan et d'environ 5 nm dans
15 l'épaisseur. On n'observe pas de silice hors grain.

La détermination du potentiel zeta en fonction du pH montre que la charge de surface en fonction du pH est positive comme pour une hydrotalcite standard sur la gamme de pH de 6,5 à 10. Or la charge de surface d'une silice étant négative, ceci confirme que la silice formée ne se trouve pas en surface de
20 l'hydrotalcite, mais est intercalée entre les feuillets d'hydrotalcite.

EXEMPLE 2 Hydrotalcite intercalée silice, avec silice hors grain (H2)

1) Préparation

25

On opère comme dans l'exemple 1, excepté que le volume V de solution de silicate de sodium introduit correspond à un rapport molaire Si/Al du produit final égal à 3.

30

2) Caractérisation

L'analyse chimique du produit final permet de déterminer sa composition ; il présente ainsi les rapports molaires suivants : $Mg/Al = 2,8$ et $Si/Al = 3,0$.

Son diagramme obtenu par DRX (Diffraction des Rayons X) correspond à celui d'une hydrotalcite, avec un premier pic (0,0,n) excessivement atténué et un pic d'intercalation aux petits angles à environ 4 nm.

5 Par MET (Microscopie Electronique à Transmission), on observe de fines plaquettes d'hydrotalcite. On observe de la silice non cristallisée en hors grain.

La détermination du potentiel zeta en fonction du pH montre que la charge de surface en fonction du pH est négative sur la gamme de pH de 4 à 10. Ceci confirme qu'une partie de la silice formée se trouve en surface de l'hydrotalcite, en plus de la silice intercalée entre les feuillets d'hydrotalcite.

10

EXEMPLE 3

On prépare trois compositions de polymère :

15 - l'une contenant de la silice précipitée haute dispersibilité Z1165MP commercialisée par la société Rhodia, de surface spécifique BET de 150 m²/g et de densité de 2,1 g/cm³ (composition de référence R),

- l'une contenant de l'hydrotalcite H1 préparée dans l'exemple 1 (composition C1),

20 - l'une contenant de l'hydrotalcite H2 préparée dans l'exemple 2 (composition C2).

25

30

Tableau 1
(compositions en parties, en poids)

	Composition R	Composition C1	Composition C2
SBR ⁽¹⁾	100	100	100
Z1165MP	50	0	0
Hydrotalcite H1	0	50	0
Hydrotalcite H2	0	0	50
Silane Si69 ⁽²⁾	4,0	4,0	4,0
Diphénylguanidine	1,45	1,45	1,45
Acide stéarique	1,1	1,1	1,1
Oxyde de zinc	1,82	1,82	1,82
Anti-oxydant ⁽³⁾	1,45	1,45	1,45
Sulfénamide ⁽⁴⁾	1,3	1,3	1,3
Soufre	1,1	1,1	1,1

5 (1) Copolymère styrène butadiène synthétisé en solution (type Buna VSL 5525-0) commercialisé par la société Bayer

(2) Agent de couplage charge/polymère (commercialisé par la société Dégussa)

(3) N-(1,3-diméthyl-butyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine

(4) N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfénamide

10

Les compositions sont préparées en travaillant thermo-mécaniquement les élastomères dans un malaxeur interne (type Brabender) d'un volume égal à 75 cm³, en une étape, avec une vitesse moyenne des palettes de 52 tours/minute, jusqu'à l'obtention d'une température de 110 °C, cette étape étant suivie d'une

15 étape d'accélération réalisée dans un mélangeur interne (type Brabender) puis d'une étape de finition réalisée sur un malaxeur externe.

La vulcanisation des compositions est adaptée aux cinétiques de vulcanisation des mélanges correspondants.

Les propriétés des compositions sont exposées ci-après, les mesures ayant été effectuées (sur les compositions vulcanisées), selon les normes et/ou méthodes suivantes :

5 Propriétés de vulcanisation

Norme NF T 43015

On utilise, notamment pour la mesure du couple mini (Cmin) et du couple maxi (Cmax) un rhéomètre Monsanto 100 S.

10 Ts2 correspond au temps pendant lequel le contrôle du mélange est possible ; le mélange de polymère durcit à partir de Ts2 (début de la vulcanisation).

T90 correspond au temps au bout duquel 90 % de la vulcanisation ont été réalisés.

15

Propriétés mécaniques

Traction (modules) : norme NF T 46002

20 Les modules x % correspondent à la contrainte mesurée à x % de déformation en traction.

Propriétés dynamiques

25 Les modules réels (G') et imaginaire (G'') ainsi que la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$), définie comme le rapport de G'' sur G', sont mesurés à différents taux de déformation sur un appareil de spectrométrie mécanique (Viscoanalyseur VA2000 de Metravib RDS).

30 Les conditions de l'essai (balayages en déformation, à température et fréquence fixées, pour déterminer notamment les propriétés de non linéarité des compositions (effet Payne)) sont les suivantes :

Les éprouvettes sont de forme parallélépipédiques (longueur 6 mm, largeur 4 mm, épaisseur 2,5 mm environ). Une déformation sinusoïdale d'amplitude croissante est appliquée à une fréquence constante de 5 Hz. A chaque taux de

déformation, G' , G'' et $\tan \delta$ sont évalués. Ci-dessous, $\Delta G'$ fait référence à la différence entre le module G' mesuré à une déformation en cisaillement de 0,001 et le module G' mesuré à une déformation en cisaillement de 1, et $\tan \delta$ max correspond au maximum de la tangente de l'angle de perte en fonction de la déformation.

Tableau 2

	Composition R	Composition C1	Composition C2
Vulcanisation			
Cmin (ln.lb)	13,1	29,4	26,0
Ts2 (min)	7,3	3,0	3,4
T90 (min)	42,3	46,3	45,3
Cmax (ln.lb)	74,5	77,8	70,0
Mécanique			
Module 100 % (MPa)	2,8	4,3	2,9
Module 250 % (MPa)	8,3	13,1	10,9
Dynamique (effet Payne)			
$\Delta G'$ (MPa)	8,2	4,4	1,9
Tan δ max	0,47	0,28	0,24

On constate que les compositions C1 et C2 selon l'invention présentent un compromis de propriétés intéressant par rapport à celui de la composition de référence R.

Avec une cinétique de vulcanisation comparable à celle de la composition de référence R, les compositions C1 et C2 conduisent à un renforcement en terme de modules plus marqué.

Cet effet de renfort est d'ailleurs perceptible dès les très faibles déformations.

De plus, les propriétés dynamiques des Compositions C1 et C2 sont plutôt avantageuses par rapport à celles de la composition de référence R : les compositions C1 et C2 ont en effet une plus faible amplitude de la chute du

module (c'est-à-dire de la non linéarité), accompagnée d'un maximum de tangente δ en fonction de la déformation sensiblement plus bas (d'où une très faible dissipation de l'énergie mécanique).

5 Par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) et MET (Microscopie Electronique à Transmission), on observe une très bonne dispersion des particules d'hydrotalcite H1 et H2 respectivement dans les compositions C1 et C2, comparable à celle de la silice dans la composition de référence R.

REVENDEICATIONS

- 1- Hydrotalcite intercalée par de la silice.
- 5
- 2- Hydrotalcite selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un cation divalent, en particulier choisi parmi Mg, Ni, Zn, Co, et au moins un cation trivalent, en particulier choisi parmi Al, Ga, Fe, Cr.
- 10
- 3- Hydrotalcite selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle présente un rapport molaire cation divalent / cation trivalent compris entre 1 et 8, de préférence entre 2 et 6.
- 15
- 4- Hydrotalcite de magnésium et d'aluminium intercalée par de la silice.
- 5- Hydrotalcite selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle présente un rapport molaire Mg/Al compris entre 1,5 et 5, de préférence entre 2 et 4.
- 20
- 6- Hydrotalcite selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle contient de la silice essentiellement, en particulier uniquement, intercalée entre ses feuillets.
- 25
- 7- Hydrotalcite selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle présente un rapport molaire Si / cation trivalent, en particulier Si/Al, égal à 1.
- 30
- 8- Hydrotalcite selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle contient, en plus de la silice intercalée entre ses feuillets, de la silice à sa surface.
- 9- Hydrotalcite selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle présente un rapport molaire Si / cation trivalent, en particulier Si/Al, supérieur à 1, en particulier supérieur à 2.

- 10-Procédé de préparation d'une hydrotalcite intercalée selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'addition simultanée, à un pied de cuve formée d'eau :
- 5 - soit d'une solution contenant des sels d'au moins un cation divalent, en particulier choisi parmi Mg, Ni, Zn, Co, et d'au moins un cation trivalent, en particulier choisi parmi Al, Ga, Fe, Cr, soit de deux solutions, l'une contenant un sel d'un cation divalent, en particulier choisi parmi Mg, Ni, Zn, Co, l'autre contenant un sel d'un cation trivalent, en particulier choisi parmi Al, Ga, Fe, Cr,
 - 10 - d'une solution de silicate, de préférence une solution de silicate de métal alcalin,
 - d'une solution d'agent basique.
- 11-Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la durée de l'addition simultanée est comprise entre 30 et 90 minutes.
- 12-Procédé selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que la température lors de l'addition simultanée est maintenue entre 20 et 40 °C.
- 20 13-Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que, à l'issue de l'addition simultanée, le produit obtenu est chauffé, de préférence entre 80 et 95 °C, en particulier pendant 1 à 3 heures.
- 25 14-Utilisation comme charge, en particulier comme charge renforçante, dans une composition de polymère(s), d'au moins une hydrotalcite selon l'une des revendications 1 à 9 ou préparée par le procédé selon l'une des revendications 10 à 13.
- 30 15-Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que ladite composition de polymère(s) est à base d'au moins un polymère ou copolymère présentant au moins une température de transition vitreuse comprise entre -150 et +300 °C.

- 16-Utilisation selon l'une des revendications 14 et 15, caractérisée en ce que ladite composition de polymère(s) est à base d'au moins un élastomère thermoplastique.
- 5 17-Utilisation selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisée en ce que ladite composition de polymère(s) comprend en outre au moins un agent de couplage et/ou au moins un agent de recouvrement.
- 10 18-Composition de polymère(s) à base d'au moins un polymère ou copolymère, comprenant une charge, caractérisée en ce que ladite charge est formée par au moins une hydrotalcite selon l'une des revendications 1 à 9 ou une hydrotalcite préparée par le procédé selon l'une des revendications 10 à 13.
- 15 19-Composition de polymère(s) selon la revendication 18, caractérisée en ce que ledit polymère ou copolymère présente au moins une température de transition vitreuse comprise entre -150 et +300 °C.
- 20 20-Composition de polymère(s) selon l'une des revendications 18 et 19, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un agent de couplage et/ou au moins un agent de recouvrement.
- 21-Article fini à base d'au moins une composition telle que définie dans l'une des revendications 18 à 20.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

N° Indigo 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 03169
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 15173
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
HYDROTALCITE INTERCALEE SILICE ET UTILISATION COMME CHARGE DANS DES COMPOSITIONS DE POLYMERES		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
RHODIA CHIMIE 26 quai Alphonse le Gallo 92512 BOULOGNE BILLANCOURT CEDEX		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	FOULON
	Prénoms	Michel
Adresse	Rue	50 avenue du Général Leclerc
	Code postal et ville	77171 31610 VAIRES SUR MARNE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	STELANDRE
	Prénoms	Laurence
Adresse	Rue	31 rue Jules Delcenserie
	Code postal et ville	51917 10101 MARCQ EN BAROEUL
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
27/01/05 Marc DELENNE Direction de la Propriété Industrielle		

